Eine neue Synthese des Sulfhydantoïns.

Von **Rudolf Andreasch.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. April 1880.)

In einer früheren Abhandlung[1] wurde gezeigt, dass sich Sulfhydantoïn beim Kochen mit Basen unter Wasseraufnahme gemäss der Gleichung:

$$C_3H_4N_2SO + H_2O = CN.NH_2 + C_2H_4SO_2$$

in Cyanamid (respective Dicyandiamid) und Thioglycolsäure spaltet.

Diese Zersetzung und die grosse Additionsfähigkeit des Cyanamides liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass man durch Zusammenbringen von Cyanamid und Thioglycolsäure unter passenden Bedingungen eine Vereinigung beider Körper zu Sulfhydantoïn erzielen und dadurch neue Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution dieses Körpers gewinnen könne.

Es wurde 1 Äquivalent Cyanamid und 2 Äquivalente reiner, nach Claesson's Angabe[2] aus Chloressigsäure und Kaliumsulfhydrat dargestellter Thioglycolsäure in einem Kölbchen am Wasserbade erwärmt. Anfangs löste sich das Cyanamid auf, doch bald trat unter wahrnehmbarer Wärmeentwicklung und schwacher Bräunung eine Einwirkung ein, wobei die Masse theilweise erstarrte. Der Rückstand musste, falls sich Sulfhydantoïn gebildet hatte, dieses als thioglycolsaures Salz enthalten; er wurde dess-

---

[1] Sitzungsber. der kais. Ak. der Wiss. 1879. Mai-Heft und Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XII, p. 1385.

[2] Ann. Chem. Pharm. 187, p. 115.

halb nach kurzem Erhitzen in wenig Wasser gelöst, vorsichtig mit Ammoniak [1] versetzt und abgekühlt.

Nach einiger Zeit hatte sich ein Krystallbrei abgeschieden, der abgepresst und umkrystallisirt wurde. Doch da hiedurch eine vollständige Reinigung nicht leicht erzielbar war, wurde in wenig verdünnter, kalter Natronlauge gelöst, von einigen zurückbleibenden Unreinigkeiten abfiltrirt und mit Salzsäure schwach angesäuert. Bald hatten sich in der Flüssigkeit centimeterlange Nadeln abgeschieden, die nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein waren. Der erhaltene Körper erwies sich in allen Eigenschaften mit dem aus Chloressigsäure und Thioharnstoff erhaltenen Sulfhydantoïn identisch.

Eine Stickstoffbestimmung nach Will-Varrentrapp ergab:

0·307 Grm. Substanz verbrauchten 10·2 CC. Säure.
(1 CC. = 7·21 Mgrm. N), entsprechend 0·0735 Grm. N.

Berechnet für $C_3H_4N_2SO$	Gefunden
24·14% N.	23·95% N.

Ausserdem wurde die Identität noch dadurch festgestellt, dass eine Probe, mit Lauge gekocht, die von mir beschriebene Eisenreaction der Thioglycolsäure [2] gab, während der Körper dieselbe vor dem Kochen nicht zeigte.

Die Synthese vollzieht sich also nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Thioglycolsäure}}{C_2H_4SO_2} + \underset{\text{Cyanamid}}{CN.NH_2} = \underset{\text{Sulfhydantoïn.}}{C_3H_4N_2SO} + H_2O$$

Es ist übrigens gar nicht nöthig, dass Cyanamid in festem Zustande anzuwenden; die Addition erfolgt schon, wenn man das cyanamidhaltige Filtrat, das man durch Entschwefeln des Sulfoharnstoffes erhält, direct mit Thioglycolsäure versetzt, einige

[1] Ein Überschuss von Ammoniak ist bei der Ausfällung des Sulfhydantoïns aus dessen salzartigen Verbindungen stets zu vermeiden, da das Ammoniak wie anderes Alkali wirkt und die bekannte Zersetzung veranlasst. In den Mutterlaugen von der Darstellung des Sulfhydantoïns konnte ich stets Thioglycolsäure nachweisen und aus denselben bei einigem Überschusse des Fällungsmittels beträchtliche Mengen derselben darstellen.

[2] Sitzungsber. der kais. Ak. der Wiss. 1879, Mai-Heft. Berichte der deutschen chem. Gesellsch., XII, p. 1390.

Zeit kocht und dann eindampft. Aus dem Rückstande wird das Sulfhydantoïn durch Fällen mit Ammoniak etc. wie oben erhalten.

Es handelt sich nun darum, den Mechanismus dieser Reaction zu erklären.

Bekanntlich nimmt man bei der Addition von Cyanamid zu anderen Körpern, wie Ammoniak, Amidoessigsäure, an, dass sich der Stickstoff der Cyangruppe unter Bindung eines Wasserstoffatomes des anderen Componenten und unter Lösung der dreifachen Bindung in die Imidgruppe verwandelt, während die freiwerdende Valenz des Kohlenstoffes sich mit dem Reste des zweiten Körpers vereinigt:

$$\underset{\text{Cyanamid}}{\begin{matrix} C \equiv N \\ | \\ NH_2 \end{matrix}} + \underset{\text{Amidoessigsäure}}{H_2N - CH_2 - CO\,OH} = \underset{\text{Glycocyamin.}}{\begin{matrix} NH - CH_2 - COOH \\ | \\ C = NH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}}$$

In gleicher Weise können wir auch unseren Fall erklären, indem hier der mit dem Schwefel verbundene Wasserstoff der Thioglycolsäure seinen Platz wechselt und sich der Schwefel mit dem Kohlenstoff des Cyanamides bindet:

$$\underset{\text{Cyanamid}}{\begin{matrix} C \equiv N \\ | \\ NH_2 \end{matrix}} + \underset{\text{Thioglycolsäure}}{HS - CH_2 - COOH} = \underset{\text{Sulfhydantoïnsäure.}}{\begin{matrix} S - CH_2 - COOH \\ | \\ C = NH \\ | \\ NH_2 \end{matrix}}$$

Die zuerst entstehende Sulfhydantoïnsäure geht aber unter Wasseraustritt in ihr Anhydrid, das Sulfhydantoïn, über:

$$\underset{\text{Sulfhydantoïnsäure}}{\begin{matrix} S - CH_2 \\ | \qquad | \\ C = NH \quad | \\ | \\ NH\,HHO\,CO \end{matrix}} = H_2O + \underset{\text{Sulfhydantoïn.}}{\begin{matrix} S - CH_2 \\ | \qquad | \\ C = NH \quad | \\ | \\ NH - CO \end{matrix}}$$

Die gleiche Formel haben Liebermann und Lange[1] auf Grund meiner früheren Versuche über die Spaltung des Sulfhydantoïns und auf Grund der von Ihnen am Diphenylsulfhydantoïn

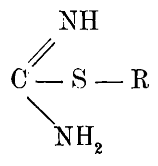
[1] Berichte der deutschen chem. Gesellsch., XII, p. 1588.

beobachteten und analog verlaufenden Zersetzung vorgeschlagen, entgegen der bisher allgemein üblichen, nach welcher das Sulfhydantoïn

$$CS\begin{matrix} NH & CH_2 \\ NH & CO \end{matrix}$$

geschrieben wurde. Indem auch ich von dieser Formel früher ausgehen zu müssen glaubte, suchte ich das Auftreten der Thioglycolsäure bei der Zersetzung von Sulfhydantoïn durch eine Reihe aufeinanderfolgender Processe zu erklären, Jetzt, nachdem es mir gelungen ist, auch umgekehrt aus den Zersetzungsproducten das Sulfhydantoïn wieder zusammenzusetzen, erscheint in der That die von Liebermann vorgeschlagene Formel sicher begründet zu sein.

Mit der beschriebenen Synthese dürfte ein allgemeiner Weg zur Darstellung von Sulfhydantoïnen aus Thiosäuren gefunden sein. Analoge Verbindungen müssten auch andere die SH-Gruppe enthaltende Körper liefern; so würden aus den Mercaptanen-Substanzen von der allgemeinen Formel:



resultiren. A. Bernthsen und Klinger[1] haben durch Einwirkung von Alkylhaloiden auf Sulfoharnstoff Basen erhalten, denen sie auf Grund ihres leichten Zerfalles in Cyanamid und den betreffenden Mercaptan die obige Constitution zuschreiben, und die wahrscheinlich auch synthetisch aus diesen ihren Zersetzungsproducten zu erhalten sein dürften.

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellsch., XII, p. 574.